

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345432

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 1 G 23/00

識別記号
C

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-131812

(22)出願日 平成5年(1993)6月2日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 川本 光俊

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 浜地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 茂 (外1名)

(54)【発明の名称】 チタン酸バリウム粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 誘電率が高く、誘電率の温度係数及び誘電損失が小さく、低い温度で焼成でき、グレインサイズが小さく、かつ、電圧依存性の小さな積層コンデンサの製造を可能にするチタン酸バリウム粉末を得ること。

【構成】 チタンアルコキシドとマンガンアルコキシドとを含む溶液をアルカリで加水分解した後、バリウム塩と水熱反応させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンアルコキシドとマンガンアルコキシドとを含む溶液をアルカリで加水分解した後、バリウム塩と水熱反応させることを特徴とするチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項2】前記マンガンの含有量が0.5モル%以下である請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記水熱反応を100°C以上、かつ、200°C以下の温度で行なう請求項1または2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタン酸バリウム粉末の製造方法、特に、積層コンデンサ等の高誘電率磁器組成物材料として用いられるチタン酸バリウム粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高誘電率で誘電率の温度変化が小さな誘電体磁器組成物としては、例えば、チタン酸バリウムを主成分とし、これに副成分として Bi_2O_3 - TiO_2 、 Bi_2O_3 - SnO_2 、 Bi_2O_3 - ZrO_2 などのビスマス化合物と希土類元素とを添加したものがあるほか、チタン酸バリウムを主成分とし、これに副成分としてビスマス化合物と MgO 、 SiO_2 などを添加したものが広く採用されている。

【0003】他方、前記組成の誘電体磁器組成物とは別に、平坦な誘電率温度特性が得られる組成物として、 BaTiO_3 を主成分とし、これに Nb_2O_5 、 Nd_2O_3 及び Mn 、 Cr 、 Fe 、 Ni 、 Co の酸化物を副成分として添加したものが、例えば、特開昭51-143899号、特開昭57-92575号にて提案されている。また、特開昭64-45772号にて誘電率が3000~5000と高く平坦な誘電率温度特性を有する高誘電率磁器組成物が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、チタン酸バリウムを主成分とし、これにビスマス化合物を添加した誘電体磁器組成物は、誘電率が1000~2000と低く、高周波での誘電損失($\tan \delta$)が大きいという問題がある。しかも、誘電率を高くすると、静電容量の温度変化率(温度係数)が大きくなり、逆に、静電容量の温度変化率を小さくすると、誘電率が低下するという相反する傾向があるため、この組成物をコンデンサの誘電体材料として用いた場合、コンデンサの小型大容量化には限界があった。また、副成分としてビスマス化合物を含む組成物では、焼成時に酸化ビスマスが蒸発して磁器に歪みを生じたり、組成比が変化して電気的特性にバラツキを生じる他、これを積層コンデンサ用誘電体材料とし、その電極材料としてPd又はAg-Pd合金を用いた場合、Pdと Bi_2O_3 が反応して電極の特性が損なわれるため、必

10

20

30

40

50

2

然的に、内部電極として Bi_2O_3 と反応しない材料、Ptを使用しなければならず、コストの上昇を招くという問題があった。

【0005】また、特開昭51-143899号に記載の誘電体磁器組成物は、-25°C~+85°Cの狭い範囲でさえ-27%以上の誘電率温度変化率を示し、-55°C~+125°Cの広い範囲では誘電率温度変化率が±15%以下の平坦な温度特性を得ることは不可能である。

他方、特開昭57-92575号に記載の誘電体磁器組成物は、-55°C~+125°Cの広い範囲で誘電率温度変化率が±15%以下のものが得られるが、誘電率が2800以上、誘電損失が2.5%以下、焼結温度が1250°C以下という条件を全て満たすことは困難であった。

【0006】さらに、特開昭64-45772号に記載の誘電体磁器組成物は、高い誘電率を示すが、焼成温度が1280°C以上と高く、しかも、電圧依存性が高いため最近要求されている薄膜化に対応できないという問題がある。即ち、最近、電子機器の小型高性能化に伴い、それに使用される磁器コンデンサ、特に、積層コンデンサにおいては小型化かつ大容量化のために、磁器誘電体層の厚みが5~15μmと薄膜化される傾向にあるが、それを実現するためには、誘電体磁器組成物は高誘電率であるばかりでなく、磁器のグレインサイズが小さく、電圧依存性も小さいことが要求される。しかしながら、前記組成物では電圧依存性が大きいため薄膜化が困難で小型大容量の積層コンデンサを製造することが困難であった。

【0007】従って、本発明の目的は、誘電率が高く、誘電率の温度係数及び誘電損失が小さく、低い温度で焼成でき、EIAに規定されるX7Rの配合組成で積層コンデンサに適用した場合に、従来の固相法で製造されたチタン酸バリウム粉末を用いた場合に比べて、グレインサイズが小さく、かつ、電圧依存性の小さな積層コンデンサを製造することができるチタン酸バリウム粉末を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するための手段として、チタンアルコキシドとマンガンアルコキシドとを含む溶液をアルカリで加水分解した後、バリウム塩と水熱反応させることによりマンガン含有チタン酸バリウム粉末を合成するようにしたものである。

【0009】前記チタンアルコキシド及びマンガンアルコキシドとしては、任意のものを使用できるが、アルコキシ基の炭素数が15以下、好ましくは、8以下のものが望ましい。代表的なものとしては、チタンアルコキシドを例にすると、チタンイソブロキシド($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_7)_4$)、チタンイソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、ジブロキシジトリエタノールアミネートチタン、ジブ

3

トキシージ(2-(ヒドロキシエチルアミノ)エトキシ)チタン($Ti(C_4H_9O)_2 \cdot [N(C_2H_4OH)_2(C_2H_4O)]_2$)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、加水分解するためのアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムなどが代表的なものとして挙げられる。さらに、バリウム塩としては、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩を使用すれば良い。

【0010】

【作用】チタンアルコキシドとマンガンアルコキシドとを含む溶液をアルカリで加水分解し、バリウム塩と水熱反応させると、チタン酸バリウム粉末が合成される。マンガンは、特に、絶縁抵抗を増加させると共に、誘電率温度特性を平坦化するために添加されるが、その含有量が0.5モル%を越えると、高温での絶縁抵抗が低下したり、誘電率の温度変化率がEIA規格のX7R特性から外れるので、マンガンの含有量は0.5モル%以下とした。また、水熱反応は100°C未満でも進行するが、この場合、チタン酸バリウムの生成に24時間以上の反応時間を要し実用的ではないので、反応温度が高いほど好ましい。従って、反応容器の材質としては、耐熱性及び耐圧性に優れたものが好適であるが、その材質としてテトラフルオロエチレンを用いることも可能である。この場合、その耐熱性及び耐圧性の観点からは200°C以下が望ましい。

【0011】

【実施例】以下、本発明方法の実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0012】0.1molのチタンイソプロポキシド($Ti(O-i-C_3H_7)_4$)及び0.0001molのマンガンジメチキシド($Mn(OCH_3)_2$)を正確に秤量し、約30mlのイソプロピルアルコールと共に内容積約400mlのテフロン製ビーカーに入れて溶解する。この溶液をウルトラディスパーサーで攪拌しながら、0.2molの水酸化ナトリウムを含有する水溶液120mlを加えて加水分解する。次いで、その反応液に0.15molの $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ を添加し、オートクレーブ装置を用い、テフロン製攪拌棒で150rpmで攪拌しながら、温度160°C、圧力10Kg/cm²の条件で4時間水熱合成を行なう。反応終了後、ビーカー内の沈殿物を取り出し、洗浄及び過濾を数回繰り返し、乾燥及び解碎し、得られた粉末を空气中、1000°Cで2時間仮焼して、チタン酸バリウム粉末を得た。得られた仮焼粉末は、比表面積：2.5m²/g、粒子径：0.4μm、Ba/Ti比：0.999であった。また、この仮焼粉末をX線回折分析にしたところ、結晶構造は正方晶であった。

【0013】前記チタン酸バリウム粉末100重量部に対し、 Nb_2O_5 :1.35重量部、 Co_2O_3 :0.5重量部、 Nd_2O_3 :0.7重量部、 $MnCO_3$:0.05重量部、 SiO_2 :0.2重量部をそれぞれ添加して誘電体

10

20

30

40

50

4

セラミック原料粉末を調製し、この原料粉末にポリビニルブチラール系バインダ及びエタノールを加え、ポールミルで湿式混合してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、厚さ約20μmの矩形のセラミックグリーンシートを得た。この各セラミックグリーンシート上にPdを主成分とする導電ペーストを印刷して内部電極形成用導電ペースト層を形成した後、導電ペースト層の引き出されている側が互い違いになるように複数枚積層して積層体を得、これを空気中、1250°Cで2時間焼成した。得られた積層コンデンサチップの両端面に銀ペーストを塗布し、空気中、750°Cで焼付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成し、積層コンデンサを得た。

【0014】得られた積層コンデンサを試料とし、その静電容量(C)、誘電損失(tan δ)、絶縁破壊電圧、DCバイアス特性、エージング特性、CR積及び誘電率の温度変化率を求めた。

【0015】なお、静電容量(C)及び誘電損失(tan δ)の測定は、自動ブリッジ式測定器を用い、各試料について25°Cで1kHz、1Vrmsの電圧を印加して行なった。また、DCバイアス特性は、前記条件下で1.5kV/mmの直流電界を重畠した時の静電容量を測定して、0kV/mmの時の静電容量を基準としてその変化率を求めた。エージング特性は、150°C、30分の条件下で熱消極を行ない、その直後から1日後の静電容量を基準としてその値と10日後に於ける静電容量とから変化率を求めた。誘電率の温度変化率は、25°Cの静電容量を基準として-55°C～125°Cの温度範囲にわたる静電容量の変化率として求めた。

【0016】さらに、25°C及び125°Cでの絶縁抵抗を求めるため、絶縁抵抗計を用いて16Vの電圧を2分間印加し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)の積、即ち、CR積を求めた。それらの結果を固相法により調製したチタン酸バリウム粉末を用いた比較例についての結果と共に表1に示す。

【0017】

【表1】

	実施例	比較例
誘電率(25°C)	3300	3100
CR積(25°C)	12000	8700
誘電損失(%)	1.2	2.0
誘電率温度変化率(%)		
-55°C	1.5	9.0
+125°C	8.0	-4.0
絶縁破壊電圧(V)	1200	540
DCバイアス特性(%)	-25	-40
エージング特性(%/decade)	-1.5	-2.5

【0018】表1に示す結果から明らかなように、本発明に係るチタン酸バリウム粉末を用いることにより、従来のものに比して、誘電率、CR積及び誘電率温度変化

率が向上し、誘電損失も1.2%と従来得られなかった優れた特性の積層コンデンサが得られる。しかも、絶縁破壊電圧、DCバイアス特性及びエージング特性のいづれも著しく向上させることができ、従って、積層コンデンサの誘電体層の薄膜化を図ることができる。また、本発明の実施例の試料は焼結温度が1250℃と、従来のものの焼結温度1300℃に比べて、低温焼結させることができる。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、水熱反応によりチタン酸バリウム粉末を合成するようにしたので、従来の固相法に比べて、誘電率が高く、誘電率の温度係数及び誘電損失が小さく、低い温度で焼成でき、グレインサイズが小さく、かつ、電圧依存性の小さな積層コンデンサを製造することができるチタン酸バリウム粉末を得ることができる。